

**RADIATION SENSITIVE COMPOSITION FOR FORMING INSULATION FILM OF ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT, INSULATION FILM FORMED FROM THE SAM AND ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT****Publication number:** JP2003288991**Publication date:** 2003-10-10**Inventor:** SHIRAKI SHINJI; SUZUKI MASAMUTSU; SASAKI HIROBUMI; NIWA KAZUAKI**Applicant:** JSR CORP**Classification:****- International:** *H05B33/22; H01L51/50; H05B33/22; H01L51/50;*  
(IPC1-7): H05B33/22; H05B33/14**- european:****Application number:** JP20020317124 20021031**Priority number(s):** JP20020317124 20021031; JP20020014998 20020124**Report a data error here****Abstract of JP2003288991**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a radiation sensitive composition for forming an insulation film of an organic EL (electroluminescent) display element having a sufficient resolution to form a through hole or a U-shaped recess, excellent in flattening performance, having high resistance to a resist removing solution for use at a time of forming a transparent electrode, and preventing infiltration of impurities (mainly moisture) that disrupts emitting, and to provide the insulation film of the organic EL display element formed from the composition and the organic EL display element having the insulation film.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-288991

(P2003-288991A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	Z 3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-317124 (P2002-317124)

(22) 出願日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(31) 優先権主張番号 特願2002-14998 (P2002-14998)

(32) 優先日 平成14年1月24日 (2002. 1. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 白木 真司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 鈴木 正睦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 佐々木 寛文

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物、それから形成された絶縁膜、および有機EL表示素子

(57) 【要約】

【課題】 スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成しうる十分な解像度を持ち、平坦化性能に優れ、透明電極形成時に用いられるレジスト剥離液に対する高い耐性を持ち、さらに、発光を阻害する不純物（主として水分）の浸入を防ぐ有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物、それから形成された有機EL表示素子の絶縁膜およびその絶縁膜を有する有機EL表示素子を提供すること。

【解決手段】 組成物は、(A) 特定のシラン化合物、その加水分解物およびその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物、および (B) 放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物を含有する。有機EL表示素子の絶縁膜は上記組成物から形成され、有機EL表示素子は上記絶縁膜を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表されるシラン化合物、その加水分解物およびその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物、



(一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0~3の整数である。)、(B)放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物、を含有することを特徴とする、有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物。

【請求項2】 さらに、(C)シランカップリング剤を含有することを特徴とする、請求項1に記載の感放射線性組成物。

【請求項3】 さらに、(D)脱水剤を含有することを特徴とする、請求項1乃至2に記載の感放射線性組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3に記載の感放射線性組成物から形成された、有機EL表示素子の絶縁膜。

【請求項5】 請求項4に記載の絶縁膜を有する有機EL表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機EL絶縁膜用感放射線性組成物、有機EL表示素子の絶縁膜、および有機EL表示素子に関する。詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線を利用した絶縁膜の形成に適するネガ型感放射線性組成物、それから形成された有機EL表示素子の絶縁膜、およびその絶縁膜を有する有機EL表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL表示素子は、自己発光するため視野角依存性がなく、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、低電圧駆動、低消費電力及び低温域の動作安定性が高いなど、液晶表示素子と比較して種々の利点がある。有機EL表示素子は、これらの利点を有するため、特に携帯端末や車載等のモバイル用途への適用の期待は高く、盛んに研究がなされている。このような有機EL表示素子の製造は、一般的に次のような方法によってい

る。ここで、有機EL層としてはAl

q<sub>1</sub>、BeBq<sub>1</sub>の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドーブした材料を用い、陰極材料としては、MgやAgの如き低仕事関数の金属を主体とした材料を用いるのが一般的である。

【0003】近年、高精細化の要求に応えるべく、開口率のより高い有機EL表示素子が検討されている。しかし、下記する理由により、開口率の向上には一定の限界があった。すなわち、パッシブ型有機EL表示素子において開口率を上げるには、絶縁膜および陰極隔壁のパターン幅を減ずる必要があるが、これらには一定の強度が要求されること、および解像度の点からパターン幅の減少には限界があり、そのため十分に高い開口率は得られなかった。また、アクティブ型有機EL表示素子においては、画素ごとのITOパターンの短絡を避けるため、画素間に一定の間隔を設ける必要があり、そのため開口率に限界があった。

【0004】最近、より高い開口率を実現できる構造のアクティブ型有機EL表示素子が検討されている。このようなアクティブ型有機EL表示素子の製造は、例えば次のような方法によっている。ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に平坦化膜を兼ねた第一の絶縁膜を形成する。その上にITOなどの透明電極(ホール注入電極)のパターンを形成する。このときのパターン形成は、通常ウェット・エッチング法によっている。さらにその上に、マスキング法によりホール輸送層のパターンを形成する。次いで、ITOパターンおよび有機EL層の隔壁ともなる第二の絶縁膜のパターン、および有機EL層のパターンをマスキング法やインクジェット法等により形成し、次いで電子輸送層および陰極(電子注入電極)を順次形成する。このとき、ITO電極(ホール注入電極)と駆動用端子との導通を取るため、第一の絶縁膜に1~15 $\mu$ m程度のスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成する必要がある。

【0005】ところで有機EL発光層は、低分子発光層であっても高分子発光層であっても水分と接触すると速やかに劣化し、その発光状態が阻害されることが知られている。このような水分は、環境から浸入する場合と、絶縁膜材料に吸着水などの形態で含まれる微量の水分が徐々に有機EL層に浸入する場合があると考えられている。従来、より高い開口率を実現するために必要なスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成しうる十分な解像度を持ち、平坦化性能に優れ、透明電極形成時に用いられるレジスト剥離液に対する高い耐性を持ち、さらに、発光を阻害する不純物(主として水分)の浸入を防ぐ絶縁膜を形成できる材料は提案されていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成しうる十分な

解像度を持ち、平坦化性能に優れ、透明電極形成時に用いられるレジスト剥離液に対する高い耐性を持ち、さらに、発光を阻害する不純物（主として水分）の浸入を防ぐ有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、上記組成物から形成された有機EL表示素子の絶縁膜を提供することにある。また、本発明のさらに別の目的は、上記の絶縁膜を有する有機EL表示素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記目的は第一に、(A)下記一般式(1)で表されるシラン化合物、その加水分解物およびその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物、

$(R^1)_pSi(X)_{3-p} \cdots (1)$

(一般式(1)中、 $R^1$ は、炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0~3の整数である。)、および(B)放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物、を含有することを特徴とする、有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物によって達成される。上記目的は第二に、上記組成物から形成された有機EL表示素子の絶縁膜により達成される。さらに上記目的は第三に、上記絶縁膜を有する有機EL表示素子により達成される。

【0008】以下、本発明の有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物について説明する。

#### (A)成分

本発明の有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物に含有される(A)成分は、下記一般式(1)で表されるシラン化合物、その加水分解物およびその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

$(R^1)_pSi(X)_{3-p} \cdots (1)$

(一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0~3の整数である。)

上記 $X$ で表される加水分解性基は、通常、過剰の水の共存下、無触媒で、室温(25℃)~100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、またはさらに縮合してシロキサン結合を形成することができる基である。具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルコキシ基、アミノ基、炭素数2~12のアシルオキシ基等が挙げられる。

【0009】上記 $R^1$ で表される炭素数が1~12である非加水分解性の有機基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、または環状であることができ、同一分子内に複数の $R^1$ が存在するときはこれらの組み合わせであって

もよい。また、 $R^1$ は、ヘテロ原子を有する構造単位を含んでいてもよい。そのような構造単位としては、例えばエーテル、エステル、スルフィド等が挙げられる。なお、 $R^1$ に要求される非加水分解性とは、加水分解性基 $X$ が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質であることを意味する。上記 $p$ は0~3の整数であるが、より好ましくは0~2の整数であり、特に好ましくは1である。

【0010】上記式(1)で表されるシラン化合物としては、4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物、1個の非加水分解性基と3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物、2個の非加水分解性基と2個の加水分解性基で置換されたシラン化合物、および3個の非加水分解性基と1個の加水分解性基で置換されたシラン化合物を挙げることができる。これらの具体例としては、例えば、4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物としてテトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラプロボキシシラン等；1個の非加水分解性基と3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物としてメチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロボキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロボキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、d3-メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等；2個の非加水分解性基と2個の加水分解性基で置換されたシラン化合物としてジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等；3個の非加水分解性基と1個の加水分解性基で置換されたシラン化合物としてトリメチルクロロシラン、ヘキサメチルシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等をそれぞれ挙げることができる。

【0011】これらのうち、1個の非加水分解性基と3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が好ましく使用でき、特にメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロボキシシラン、メチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロボキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシランが好ましい。このようなシラン化合物は、一種単独で使用しても、ま

たは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0012】本発明に使用される(A)成分は、上記のようなシラン化合物、その加水分解物およびその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であるが、シラン化合物の加水分解物またはその加水分解物の縮合物であることが好ましい。上記シラン化合物を加水分解または縮合させる条件は、特に制限されるものではないが、一例として、以下に示す工程によって実施することができる。上記シラン化合物と、所定量の水および適当な溶媒と、攪拌機付の容器内に収容し、空気雰囲気中、0℃〜溶媒またはシラン化合物の沸点以下の温度で1〜24時間程度攪拌する。なお、攪拌中、必要に応じて蒸留によって反応混合物を濃縮したり、あるいは溶媒を追加することも可能である。ここで使用することができる溶媒としては特に制限はないが、通常、後述する感放射線性組成物の調製に用いられる溶媒と同様のものを使用することができる。溶媒を使用する場合、その使用量としてはシラン化合物100重量部あたり通常1,000重量部以下の量が使用される。

【0013】上記シラン化合物を加水分解または縮合する際に、触媒を使用することもできる。このような触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基等を挙げることができる。触媒として用いられる金属キレート化合物としては、例えば、チタンキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物等を挙げることができる。

【0014】これらの具体例としては、例えば、チタンキレート化合物としてトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロ

ポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン等；

【0015】ジルコニウムキレート化合物としてトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセト

アセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等; アルミニウムキレート化合物としてトリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等をそれぞれ挙げることができる。

【0016】触媒として用いられる有機酸の具体例としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

【0017】触媒として用いられる無機酸の具体例としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。触媒として用いられる有機塩基の具体例としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピベリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエ

タノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザピシクロオクラン、ジアザピシクロノナン、ジアザピシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。触媒として用いられる無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。

【0018】これらの中では、金属キレート化合物、有機酸または無機酸を触媒として用いることが好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物または有機酸である。これらの化合物は1種単独であるいは2種以上組み合わせさせて触媒として用いることができる。触媒の使用量は、シラン化合物100重量部に対して、通常、10重量部以下であり、好ましくは0.001~10重量部であり、さらに好ましくは0.01~10重量部である。

【0019】シラン化合物の加水分解物およびその加水分解物の縮合物の重量平均分子量は、15,000以下であることが好ましく、500~15,000であることがさらに好ましく、1,000~12,000であることがより好ましい。この範囲の重量平均分子量とすることにより、成膜性と感放射線性のバランスに優れた組成物を得ることができる。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、「GPC」と略記することがある。) を使用し、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定されたものと理解すべきである。

【0020】(B)放射線の照射を受けて酸または塩基を発生する化合物

本発明で用いられる (B) 成分は、感放射線性酸発生剤または感放射線性塩基発生剤である。感放射線性酸発生剤は、紫外線等の放射線を照射することにより (A) 成分を硬化 (架橋) 可能な酸性物質を放出することができる化合物であり、例えばトリクロロメチル-*s*-トリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四アンモニウム塩類、スルホン酸エステル類等を用いることができる。これらのうち、ジアリールヨードニウム塩類およびトリアリールスルホニウム塩類が好ましい。

【0021】上記トリクロロメチル-*s*-トリアジン類としては、例えば2,4,6-トリス (トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス (トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-4,6-ビス

(トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (2-メトキシフェニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (4-メチルチオフェニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (3-メチルチオフェニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (2-メチルチオフェニル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (4-メトキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (3-メトキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (2-メトキシナフチル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (4-メトキシ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (3-メトキシ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (2-メトキシ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (3, 4, 5-トリメトキシ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (4-メチルチオ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (3-メチルチオ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- (3-メチルチオ-β-スチリル) - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- [2- (フラン-2-イル) エチニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- [2- (5-メチルフラン-2-イル) エチニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、2- [2- (4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル) エチニル] - 4, 6-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン等が挙げられる。

【0022】上記ジアリールヨードニウム塩類としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブチルトリス (2, 6-ジフルオロフェニル) ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキシルトリス (p-クロロフェニル) ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキシルトリス (3-トリフルオロメチルフェニル) ボレート、4-メトキシフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、

4-メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルヨードニウムブチルトリス (2, 6-ジフルオロフェニル) ボレート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキシルトリス (p-クロロフェニル) ボレート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキシルトリス (3-トリフルオロメチルフェニル) ボレート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムブチルトリス (2, 6-ジフルオロフェニル) ボレート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキシルトリス (p-クロロフェニル) ボレート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキシルトリス (3-トリフルオロメチルフェニル) ボレート、フェニル、4- (2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ) フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル、4- (2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4- (2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート等が挙げられる。

【0023】上記トリアリールスルホニウム塩類としては、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウムブチルトリス (2, 6-ジフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキシルトリス (p-クロロフェニル) ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキシルトリス (3-トリフルオロメチルフェニル) ボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホ

30

40

テトラアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、テトラ  
 ブチルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、テト  
 ラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、  
 テトラブチルアンモニウムトリフルオロアセテート、テトラ  
 ブチルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、テトラブチル  
 アンモニウムブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボ  
 レート、テトラブチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロ  
 ロフェニル)ボレート、テトラブチルアンモニウムヘキシ  
 ルトリメチルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 ペンジルトリメチルアンモニウムヘキサフルオロアルセ  
 ネート、ペンジルトリメチルアンモニウムトリフルオロメ  
 タンスルホナート、ペンジルトリメチルアンモニウムトリ  
 フルオロアセテート、ペンジルトリメチルアンモニウム-p-  
 トルエンスルホナート、ペンジルトリメチルアンモニウム  
 ブチルトリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、ペン  
 ジルトリメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフル  
 オロメチルフェニル)ボレート、ペンジルトリメチルフェ  
 ニルアンモニウムテトラフルオロボレート、ペンジルトリ  
 メチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、  
 ペンジルトリメチルフェニルアンモニウムヘキサフル  
 オロアルセネート、ペンジルトリメチルフェニルアンモニ  
 ウムトリフルオロメタンスルホナート、ペンジルトリメチ  
 ルフェニルアンモニウムトリフルオロアセテート、ペン  
 ジルトリメチルフェニルアンモニウム-p-トルエンスル  
 ホナート、ペンジルトリメチルフェニルアンモニウムブチ  
 ルトリリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、ペン  
 ジルトリメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス  
 (p-クロロフェニル)ボレート、ペンジルトリメチルフェ  
 ニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチル  
 フェニル)ボレート、N-シンナミリデンエチル  
 フェニルアンモニウムテトラフルオロボレート、N-シン  
 ナミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキサフルオ  
 ロホスホネート、N-シンナミリデンエチルフェニルアン  
 モニウムヘキサフルオロアルセネート、N-シンナミ  
 リデンエチルフェニルアンモニウムトリフルオロメタ  
 スルホナート、N-シンナミリデンエチルフェニルアン  
 モニウムトリフルオロアセテート、N-シンナミリデン  
 エチルフェニルアンモニウム-p-トルエンスルホナート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムブチ  
 ルトリリス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボレート、  
 N-シンナミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキシ  
 ルトリリス(p-クロロフェニル)ボレート、N-シンナ  
 ミリデンエチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス  
 (3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げ  
 られる。

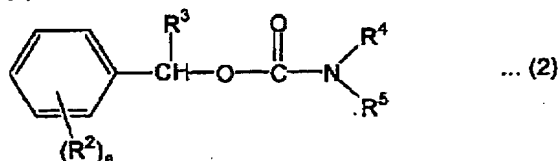
【0025】上記スルホン酸エステル類としては、例えば $\alpha$ -ヒドロキシメチルベンゾイン-p-トルエンスルホン酸エステル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルベンゾイン-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルベンゾイン-メタンスルホン酸エステル、ピロガロール-トリ(p-トルエンスルホン酸)エステル、ピロガロール-トリ(トリフルオロメタンスルホン酸)エステル、ピロガロール-トリメタンスルホン酸エステル、2,4-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2,4-ジニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、2,4-ジニトロベンジル-メタンスルホン酸エステル、2,4-ジニトロベンジル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-メタンスルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2-ニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2-ニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、2-ニトロベンジル-メタンスルホン酸エステル、2-ニトロベンジル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4-ニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、4-ニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、4-ニトロベンジル-メタンスルホン酸エステル、4-ニトロベンジル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-メタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-メタンスルホン酸エステル、2,4,6,3',4',5',-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0026】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ- $\beta$ -スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリア

ジン、2-ビベロニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エチニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エチニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エチニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン；ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、フェニル、4-(2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-(2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート；トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート；第四アンモニウム塩類としては、テトラメチルアンモニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート；スルホン酸エステル類としては、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステルをそれぞれ好ましいものとして挙げるができる。

【0027】上記感放射線性塩基発生剤は、紫外線等の放射線を照射することにより(A)成分を硬化(架橋)可能な塩基性物質を放出することができる化合物である。感放射線性塩基発生剤としては、特開平4-330444号公報、「高分子」p242-248、46巻6

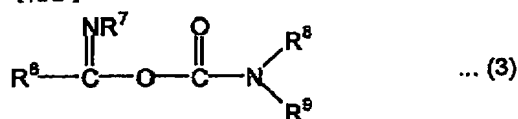
号(1997年)、米国特許第5,627,010号公報等に記載されているものが好適に用いられる。しかしながら、機能として放射線の照射により塩基が発生すればこれらに限定されない。本発明において好適に使用することができる感放射線性塩基発生剤としては、例えば\*



{0029} (ここでR<sup>2</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基、ビベリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、炭素数6～20のアリール基、フッ素原子、塩素原子または臭素原子であり、aは0～5の整数であり、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、または炭素数6～20のアリール基でありそしてR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、炭素数6～20のアリール基もしくはベンジル基であるかまたはR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成してもよい。)

{0030}

{化2}



{0031} (ここでR<sup>6</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基、ビベリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、または炭素数6～20のアリール基であり、R<sup>7</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基でありそしてR<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、炭素数6～20のアリール基もしくはベンジル基であるかまたはR<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成してもよい。)

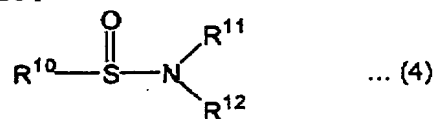
{0032}

\*下記式(2)～(12)で表される化合物が挙げられる。

{0028}

{化1}

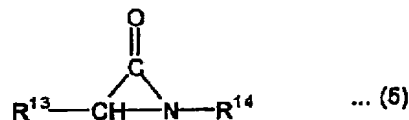
{化3}



{0033} (ここでR<sup>10</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基でありそしてR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、炭素数6～20のアリール基もしくはベンジル基であるかまたはR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5～6の環状構造を形成していてもよい。)

{0034}

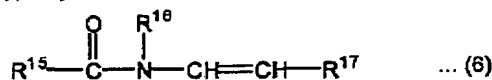
{化4}



{0035} (ここでR<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基である。)

{0036}

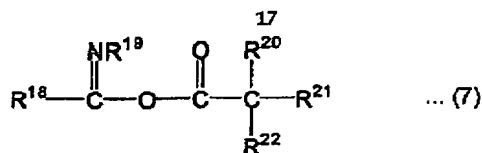
{化5}



{0037} (ここでR<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基である。)

{0038}

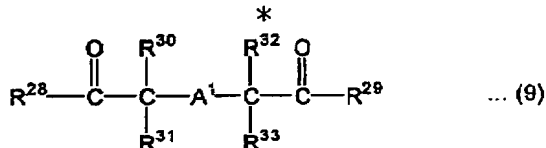
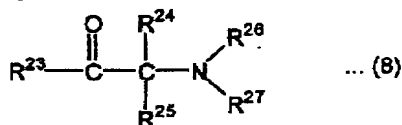
{化6}



【0039】（ここでR<sup>18</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基であり、R<sup>19</sup>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基でありそしてR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基、炭素数6～20のアリール基またはベンジル基である。）

【0040】

【化7】

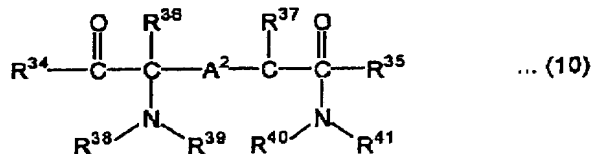


【0043】（ここでR<sup>28</sup>およびR<sup>29</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基であり、R<sup>30</sup>～R<sup>33</sup>はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、フェノキシ基、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基であり、そしてA<sup>1</sup>はモノアルキルアミン、ピペラジン、芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミンの1個または2個の窒素原子に結合する2個の水素原子を除いて生ずる二価の原子団である。）

※素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基であり、そしてA<sup>1</sup>はモノアルキルアミン、ピペラジン、芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミンの1個または2個の窒素原子に結合する2個の水素原子を除いて生ずる二価の原子団である。）

【0044】

【化9】



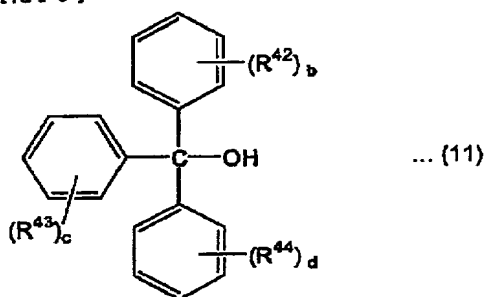
【0045】（ここでR<sup>34</sup>およびR<sup>35</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数1～6のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基、ピペリジル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、炭

素数2～6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6～20のアリール基であり、R<sup>36</sup>およびR<sup>37</sup>はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、フェノキシ基、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数2～6の

アルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6~20のアリール基であり、 $R^{3*} \sim R^{4*}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基もしくはアルキニル基、炭素数6~20のアリール基もしくはベンジル基であるかまたは $R^{3*}$ と $R^{3*}$ および $R^{4*}$ と $R^{4*}$ とは、互いに結合してそれらが結合している窒素原子と一緒に炭素数5~6の環状構造を形成していても良く、 $A^2$ は炭素数1~6のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基または単結合である。)

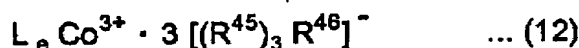
【0048】

【化10】



20

\*



【0049】(ここで $L$ は、アンモニア、ピリジン、イミダゾール、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 2-シクロヘキサジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミンおよびジエチレントリアミンよりなる群から選ばれる少なくとも一種の配位子であり、 $e$ は2~6の整数であり、 $R^{45}$ は炭素数2~6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6~20のアリール基であり、そして $R^{46}$ は炭素数1~18のアルキル基である。)

【0050】上記式(2)~(12)の全てにおいて、アルキル基とは直鎖状、分岐鎖状、環状であることができる。またアルケニル基としては、ビニル基、プロピレニル基などを、アルキニル基としてはアセチレニル基などをそれぞれ例示することができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等を例示することができる。またこれらの基に含まれる水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基またはチオアルキル基に置換されたものも含むものとする。

【0051】これらの感放射線性塩基発生剤のうち、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、トリフェニルメタノール、o-カルバモイルヒドロキシルアミ

ド、o-カルバモイルオキシム、[[ (2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[ (2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサ-1, 6-ジアミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(III) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等が好ましいものとして挙げられる。

【0052】本発明における(B)成分の使用量は、

(A)成分100重量部に対して通常0.1~15重量部であり、好ましくは1~10重量部である。この範囲の使用量において、感放射線性が良好な組成物とすることができ、またそのような組成物から得られる絶縁膜は耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性に優れたものとなる。

【0053】その他の添加剤

本発明の、有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物は、上記(A)成分および(B)成分を必須成分とするものであるが、必要に応じてその他の添加剤を含有することができる。このようなその他の添加剤としては、(C)シランカップリング剤、(D)脱水剤、酸拡散制御剤、増感剤、界面活性剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

\*【0047】(ここで $R^{4*} \sim R^{4*}$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~6のアルケニル基もしくはアルキニル基または炭素数6~20のアリール基であり、そして $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ独立に0~5の整数である。)

【0048】

【化11】

10

30

40

50

## 【0054】(C) シランカップリング剤

上記(C)シランカップリング剤は、本発明の感放射線性組成物から形成された絶縁膜と基板との密着性を改良するために使用することができる。このような(C)シランカップリング剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、メチルジメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0055】このような(C)シランカップリング剤は、市販品として、サイラエースS210、S220、S310、S320、S330、S510、S520、S530、S710(チッソ(株)製)、A-151、A-171、A-172、A-174、Y-9936、A-186、A-187、A-1100、A-1110、A-1120、A-1122、Y-9669、A-1160(日本ユニカー(株)製)、SH6020、S26023、SH6026、SZ6030、SZ6032、SH6040、SZ6050、SZ6070、SZ6072、SZ6075、SZ6083、SZ6300(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)等が挙げられる。これらのうち、エポキシ基を有するシランカップリング剤が最も好ましく、中でも $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルト

リメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。このような(C)シランカップリング剤の配合量は、

(A)成分100重量部に対して、通常50重量部以下、好ましくは2~50重量部、さらに好ましくは5~30重量部である。

## 【0056】(D) 脱水剤

本発明の感放射線性組成物に添加することができる

(D)脱水剤は、水を化学反応により水以外の物質に変換することができるか、または物理吸着もしくは包接によりトラップすることができる物質である。本発明の感放射線性組成物に(D)脱水剤を含有させることにより、環境から浸入する水分、または後述する絶縁膜の形成工程において放射線の照射により(A)成分から発生する水分の影響を軽減することができ、そのために組成物の感放射線性の向上に資するものと推定される。このような(D)脱水剤としては、カルボン酸エステル、アセタール類(ケタール類を含む。)、およびカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物が好ましく使用できる。

【0057】上記カルボン酸エステルとしては、オルトカルボン酸エステル、カルボン酸シリルエステル等が好ましい。オルトカルボン酸エステルの具体例としては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチル等が挙げられる。また、これらのカルボン酸オルトエステルのうち、オルト蟻酸エステルが特に好ましい。カルボン酸シリルエステルの具体例としては、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメチルシリル等が挙げられる。

【0058】上記アセタール類としては、ケトン類とアルコールの反応物、ケトン類とジアルコールの反応物、ケテンシリルアセタール類を挙げることができる。ケトン類とアルコールの反応物の具体例としては、ジメチルアセタール、ジエチルアセタール、ジプロピルアセタール等を挙げることができる。上記カルボン酸無水物の具体例としては、例えば無水蟻酸、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水安息香酸、酢酸安息香酸無水物等が挙げられ、このうち、無水酢酸および無水コハク酸は、脱水効果に特に優れており、好ましい。

【0059】本発明において(D)脱水剤を使用する場合の使用量は、(A)成分100重量部に対して、通常

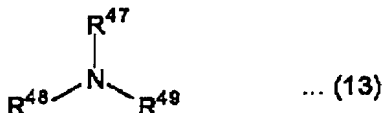
100重量部以下であり、好ましくは0.1~100重量部以下であり、さらに好ましくは0.5~50重量部であり、特に好ましくは1~10重量部である。この範囲を超えて使用しても、(D)脱水剤使用の効果がさらに増大するものではない。

#### 【0060】酸拡散制御剤

本発明において酸拡散制御剤は、(B)成分として感放射線性酸発生剤を用いるときに使用することができ、感放射線性酸発生剤に放射線を照射することにより生じた酸性物質の組成物塗膜中における拡散を制御し、非露光領域での硬化反応を抑制する作用を有する。このような酸拡散制御剤を添加することにより、パターン制度に優れた感放射線性組成物とすることができる。このような酸拡散抑制剤としては、例えば下記式(13)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、

【0061】

【化12】



【0062】(ここで $R^{47}$ 、 $R^{48}$ および $R^{49}$ は相互に独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、または炭素数7~12のアラルキル基を表している。上記アルキル基、アリール基、アラルキル基はその水素原子の一部または全部がハロゲン原子によって置換されていてもよい。)

【0063】同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有する含窒素化合物(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0064】上記含窒素化合物(I)としては、例えば、モノアルキルアミン類、ジアルキルアミン類、トリアルキルアミン類、芳香族アミン類、アルカノールアミン類等を挙げることができる。これらの具体例としては、例えば、モノアルキルアミン類としてn-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等；ジアルキルアミン類としてジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等；トリアルキルアミン類としてトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等；芳香族アミン類としてアニリ

ン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等；アルカノールアミン類としてエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

【0065】また、含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0066】また、含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。上記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。上記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0067】また、上記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール類、ピリジン類、その他の含窒素複素環化合物を挙げることができる。上記イミダゾール類としてはイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等；ピリジン類としてはピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジ

ン等；その他の含窒素複素環化合物としてはピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザピシクロ〔2,2,2〕オクタン等を、それぞれ挙げる事ができる。

【0068】これらの酸拡散抑制剤のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物が好ましく用いられ、そのうち、含窒素化合物(I)としてはトリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物としてはピリジン類が特に好ましい。就中好ましいものとしてはトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジンが挙げられる。このような酸拡散抑制剤は、一種単独で使用する事もできるし、あるいは二種以上を混合して使用する事もできる。酸拡散抑制剤の添加量は、(A)成分100重量部に対して、通常15重量部以下であり、好ましくは0.001~15重量部であり、さらに好ましくは0.005~5重量部である。

#### 【0069】増感剤

上記増感剤は、本発明の感放射線組成物の放射線に対する感度を向上させる目的で配合することができる。このような増感剤としては、例えば2H-ピリド-〔3,2-b〕-1,4-オキサジン-3〔4H〕-オン類、10H-ピリド-〔3,2-b〕-〔1,4〕-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類、3-位および/または7-位に置換基を有するクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサントン類、チオキサントン類、ボルフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、アントラセン類等が挙げられる。これらの増感剤の使用量は、(B)成分100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは1~50重量部である。

#### 【0070】界面活性剤

上記界面活性剤は、塗布性、例えばストリーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために添加することができる。界面活性剤としては例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオ

キシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等の、ポリエチレングリコールジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、303、352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、172、173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、SH200-100cs、SH28PA、SH30PA、ST89PA、SH190(東レダウコーニングシリコン(株)製)等のシリコン系添加剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体、ポリフロ-№.57、95(共栄社化学(株)製)等が挙げられる。このような界面活性剤の使用量は、(A)成分および(B)成分ならびに任意的に添加されるその他の添加剤の合計量100重量部に対して、通常2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

#### 【0071】有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物

本発明の感放射線性組成物は、上記の通り、(A)成分および(B)成分、ならびに任意的に添加されるその他の添加剤を含有するものであるが、通常、溶媒に溶解または分散させた状態で調製され、使用される。本発明の感放射線性組成物の調製に用いることができる溶媒としては、本発明の感放射線性組成物の各成分を均一に溶解または分散し、各成分と反応しないものが好適に用いられる。

【0072】このような溶媒としては、例えば、アルコール類、エーテル類、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等を挙げることができる。これらの具体例としては、例えば、アルコール類としてメタノール、エタノールなど；エーテル類として、テトラヒドロフランなど；グリコールエーテル類としてエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど；エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類としてメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなど；ジエチレングリコールアルキルエーテル類としてジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチ

ルメチルエーテルなど；プロピレングリコールモノアルキルエーテル類としてプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなど；

【0073】プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなど；プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類としてプロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなど；芳香族炭化水素類としてトルエン、キシレンなど；ケトン類としてメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなど；

【0074】エステル類として酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロ

ピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどを、それぞれ挙げる事ができる。

【0075】これらの溶剤の中で、溶解性および分散性、各成分と反応しないこと、ならびに塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類およびジエチレングリコールアルキルエーテル類が好ましく用いられ、特にエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルが好ましい。これらの溶剤は、単独でまたは混合して用いることができる。

【0076】上記した溶媒に加え、さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等の高沸点溶媒を併用することもできる。このような高沸点溶媒の使用量は、全溶媒量に対して通常50重量%以下使用される。

【0077】本発明の感放射線性組成物は、上記の溶媒を用いて調整される。その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用できるが、例えば、固形分濃度5~50重量%とすることができる。また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2μm程度のフィルターを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

### 【0078】有機EL表示素子の絶縁膜の形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、例えば次のようにして有機EL表示素子の絶縁膜を形成することができる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、下地基板表面に塗布し、ブレベークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法などの適宜の方法を採用することができる。また、ブレベークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常30～200℃、より好ましくは40～150℃であり、ホットプレートやオープン、赤外線などを使用して加熱することができる。ブレベーク後の膜厚は感放射線組成物の固形分濃度や塗布条件により所望の値とすることができるが、例えば0.5～7μm程度とすることができる。

【0079】次に、形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して放射線を照射する。ここで用いられる放射線としては、例えばg線（波長436nm）、i線（波長365nm）等の紫外線、KrFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらのうち、g線およびi線が好ましい。露光量としては、通常50～10,000J/m<sup>2</sup>、好ましくは100～5,000J/m<sup>2</sup>である。本発明では、露光後に加熱処理（露光後ベーク（PEB））を行うのが好ましい。その加熱には、上記ブレベークと同様な装置が使用でき、その条件は任意に設定することができる。好ましい加熱温度は30～150℃であり、より好ましくは30～130℃である。

【0080】放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することにより所望のパターンを得ることができる。ここで用いられる現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ（4.3.0）-5-ノナン等の環状アミン類を水に溶解したアルカリ水溶液が好ましく使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。さらに本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒も現像液として使用することができる。現像方法としては、

液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等の適宜の方法を利用することができる。現像処理後に、パターニングされた膜に対し、例えば流水洗浄によるリンス処理を行ってもよい。

【0081】その後、この膜をホットプレート・オープン等の加熱装置を用いて加熱処理を行うことにより目的とする有機EL表示素子の絶縁膜を形成することができる。この加熱処理における加熱温度は、例えば150～400℃とすることができる。加熱時間は、ホットプレート上で加熱を行う場合には5～30分間、オープン中で加熱を行う場合には30～90分間とすることができる。上記絶縁膜の膜厚は、組成物の組成や目的とする有機EL表示素子の構造等に基づき適宜の値とすることができるが、例えば0.5～7μmとすることができる。

【0082】なお、従来知られている絶縁膜材料は、有機系合成高分子を主成分とするものであり、その耐熱性に限界があったため、上記過熱工程における加熱温度を十分に高めることができず、例えば250℃以下の温度における加熱処理を余儀なくされており、材料中に存在する水分を加熱工程において十分に除去することができなかった。そのため、そのような材料を有機EL表示素子の絶縁膜に用いた場合、絶縁膜中に残存する水分が徐々に有機EL層中に浸入し、有機EL表示素子の発光特性を阻害する一因となっていた。本発明の感放射線性組成物は、上記加熱工程において250℃を超える温度、例えば300～400℃の高温を採用することができ、絶縁膜中に残存する水分を実質上ゼロにすることができ、そのことにより有機EL表示素子の長寿命に資するものと考えられる。

### 【0083】有機EL表示素子の製造

本発明の有機EL表示素子は、前記の如くして形成された絶縁膜を備えている。本発明の有機EL表示素子は例えば下記の如くして製造される。ガラス等の基板の上に駆動用端子を形成し、その上に前記の如くして本発明の絶縁膜を形成する。その上にITOなどの透明電極（ホール注入電極）をスパッタリングで蒸着し、ウェット・エッチング法によりパターンを形成する。さらにその上に、ホール輸送層、有機EL層、電子輸送層、および電子注入電極を蒸着法により順次形成する。ホール輸送層としては例えばCuPc、H<sub>2</sub>Pcの如きフタロシアニン系材料、あるいは芳香族アミンが用いられる。また、有機EL媒体としては、例えばAlq<sub>3</sub>、BeBq<sub>3</sub>の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドーブした材料が用いられる。さらに、電子輸送層としては例えばAlq<sub>3</sub>などが、電子注入電極材料としては例えばMg-A1、A1-Li、A1-Li<sub>2</sub>O、A1-LiFなどが用いられる。次に、中空構造のステンレススチール缶と上記基板をエポキシ樹脂等の封止材で封止したのち、モジュールに組立て、有機EL表示素子とすることができる。

【0084】

【実施例】以下、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。なお、下記において測定した分子量は、東ソー（株）製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量である。

【0085】合成例1（（A）成分の調整例1）

攪拌機付の容器内に、メチルトリメトキシシラン300.0gと、電気伝導率が $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水47.5g、シュウ酸0.1gとを収容した後、60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、容器内にプロピレングリコールモノメチルエーテル1,000gを加えた後、エバポレーターを用いてイオン交換水ならびに加水分解により副生したメタノールを除去した。最終的に固形分を25重量％に調整し、

（A）成分を含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「溶液（A-1）」とする。なお、ここで調製した（A）成分の重量平均分子量は8,000であった。

【0086】合成例2（（A）成分の合成例2）

攪拌機付の容器内に、メチルトリメトキシシラン150.0gと、ブチルトリメトキシシラン150.0g、電気伝導率が $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水50.0gと、シュウ酸0.05gとを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、容器内にプロピレングリコールモノメチルエーテル1,000gを加えた後、エバポレーターを用いてイオン交換水ならびに加水分解により副生したメタノールを除去した。最終的に固形分を25重量％に調整し、（A）成分を含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「溶液（A-2）」とする。なお、ここで調製した（A）成分の重量平均分子量は6,000であった。

【0087】実施例1

（A）成分として上述した溶液（A-1）400重量部（（A）成分として100重量部に相当する。）、および（B）成分として感放射線性酸発生剤であるフェニル、4-（2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ）フェニルヨードニウム- $\rho$ -トルエンスルホナート2.0重量部を均一に混合し溶解させた後、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を得た。

【0088】パターン状薄膜（絶縁膜）の形成

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.2 $\mu\text{m}$ の膜厚になるようにスピニングし、100℃で3.0分間ホットプレート上でプレバークし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、所定のパターンマスクを介してニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機（NA=

0.50、 $\lambda=365\text{nm}$ ）を用い、露光量3000J/ $\text{m}^2$ にて露光を行った後、90℃で3.0分間ホットプレート上で露光後バークした。続いて2.38重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1.5分間揺動浸漬法にて現像処理を行い、純水で流水洗浄し、乾燥して基板上にパターンを形成した。次いで、オープンにて350℃、60分間加熱処理し、厚さ1.0 $\mu\text{m}$ 、線幅10 $\mu\text{m}$ のマトリクス状パターン（絶縁膜）を形成した。

10 【0089】①スカム発生の有無（電子顕微鏡による観察）

上記で得られたパターンについて、電子顕微鏡S-4200（（株）日立計測器サービス社製）を用いて観察した。スカムの発生の有無を表1に示す。

【0090】②耐アルカリ性の評価

パターンを形成したガラス基板を25℃に温度制御された1%NaOH水溶液中に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT1、浸漬後の膜厚をt1とし、浸漬前後の膜厚の比（ $t1/T1$ ） $\times 100$ （%）を算出した。この結果を表1に示す。この値が95～105%のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

20 【0091】③耐溶剤性の評価

パターンを形成したガラス基板を25℃に温度制御されたジメチルスルホキシド/N-メチルピロリドン混合溶液（重量比70/30）に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT2、浸漬後の膜厚をt2とし、浸漬前後の膜厚の比（ $t2/T2$ ） $\times 100$ （%）を算出した。この結果を表1に示す。この値が95～105%のとき、耐溶剤性は良好といえる。

30 【0092】④耐熱性の評価

パターンを形成したガラス基板につき、基板上的パターン状薄膜をスパチュラで削り取った。次いでこの薄膜片0.5gを、TGA-2950型Thermogravimetric Analyzer（TA Instruments社製）を用いて、室温から320℃まで10℃/minの昇温速度で昇温した後、320℃で30分間保持し、昇温前後の重量減少率を測定した。この重量減少率が昇温前の重量の3%以下のとき、耐熱性は良好であるといえる。

【0092】⑤平坦化性能の評価

40 20 $\mu\text{m}$ ライン/80 $\mu\text{m}$ スペースのアルミのパターンを厚さ1 $\mu\text{m}$ でパターンニングしたシリコンウェハ基板上に、上記組成物を1.2 $\mu\text{m}$ の膜厚になるようにスピニングにより塗布した。次いで120℃にて3.0分間のプレバークを実施し、さらに350℃にて80分加熱して平坦化性能の評価用の薄膜付き基板を形成した。この薄膜付き基板について、 $\alpha$ -ステップ（KLAテンコール社製）を用いて表面の凸凹形状を測定した。そのときの最大高低差を表1に示す。この値が0.2 $\mu\text{m}$ 以下のとき、平坦化性は良好といえる。

50 【0092】⑥解像度の評価

露光工程に使用するパターンマスクとして、5 $\mu$ m角のスルーホールパターンを有するパターンマスクを使用した他は、上記「パターン状薄膜（絶縁膜）の形成」と同様にして、解像度の評価用の薄膜を形成した。この薄膜について、5 $\mu$ m角のスルーホールパターンが抜けているかどうかを、電子顕微鏡S-4200（（株）日立計測器サービス社製）を用いて観察した。5 $\mu$ m角のスルーホールパターンが抜けていれば、解像度は良好であるといえる。

#### 【0093】⑦輝度半減寿命

評価用の有機ELパネルを作製し、100cd/m<sup>2</sup>{(Red:100+Green:200+Blue:100)cd/m<sup>2</sup>÷3×0.7≒100cd/m<sup>2</sup>}の画面輝度、温度105℃で点灯促進試験を行った。画面輝度が半減するまでの時間を表1に示す。この値が400時間以上るとき、輝度半減寿命は良好といえる。

#### 【0094】⑧密着性の評価

ジオマテック（株）製ITO付きガラス基板（300mm×300mm角、厚さ1.1mm、抵抗10 $\Omega$ ）上に、上記で調製した組成物溶液を1.2 $\mu$ mの膜厚になるようにスピンコートし、100℃で3.0分間ホットプレート上でブレイクし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、キャノン製ライナーPLA501Fを用いてghi混合線で3,000J/m<sup>2</sup>の紫外線を全面照射した後、100℃で、3.0分間ホットプレート上で露光後ブレイクした。続いて、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1.5分間揺動浸漬法にて現像処理を行い、純水で流水洗浄し、乾燥して基板上にパターンを形成した。次いで、オープンにて350℃、60分間加熱処理し、厚さ1.0 $\mu$ mの硬化膜を形成した。この硬化膜についてJISK-5400-1990の8.5.3付着性基準目テープ法により密着性を評価した。基準目100個中、残った基準目の数を表1に示した。

#### 【0095】実施例2

(A)成分として上述した溶液(A-2)400重量部（(A)成分として100重量部に相当する。）、  
(B)成分として感放射線性酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを1.0重量部、増感剤として9-ヒドロキシメチルアントラ

\*センを0.5重量部、酸拡散制御剤としてトリエチルアミンを0.02重量部、(D)脱水剤としてオルト珪酸メチルを3.0重量部、およびシリコン系界面活性剤としてSH28PA（東レダウコーニングシリコン（株）製）0.05重量部を均一に混合し溶解させた後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を得た。この組成物溶液を使用し、放射線照射工程における露光量を表1に記載の通りとした他は、実施例1と同様にして評価を行った。結果について表1にまとめた。

#### 【0096】実施例3

(A)成分として上述した溶液(A-2)400重量部（(A)成分として100重量部に相当する。）、  
(B)成分として感放射線性塩基発生剤であるN-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)ピロリジン6.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合し溶解させた後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を得た。この組成物溶液を使用し、放射線照射工程における露光量を表1に記載の通りとした他は、実施例1と同様にして評価を行った。結果について表1にまとめた。

#### 【0097】実施例4

(A)成分として上述した溶液(A-2)400重量部（(A)成分として100重量部に相当する。）、  
(B)成分として感放射線性酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを1.0重量部、増感剤として9-ヒドロキシメチルアントラセンを0.5重量部、(C)成分として、シランカップリング剤である $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン（サイラエースS530（チッソ（株）製））を15重量部、およびシリコン系界面活性剤としてSH28PA（東レダウコーニングシリコン（株）製）0.05重量部を均一に混合し溶解させた後、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を得た。この組成物溶液を使用し、放射線照射工程における露光量を表1に記載の通りとした他は、実施例1と同様にして評価を行った。結果について表1にまとめた。

#### 【0098】

【表1】

	放射線 照射量 (J/m <sup>2</sup> )	スカムの 発生の有無	耐加工性	耐溶剤性	耐熱性	平坦化性 ( $\mu$ m)	5.0 $\mu$ mの スルーホール	輝度半減 寿命 (h)	密着性 (個)
実施例1	3000	無し	101%	102%	0.5%	0.18	開口	730	90
実施例2	2500	無し	102%	102%	0.6%	0.19	開口	800	92
実施例3	5000	無し	101%	101%	0.4%	0.17	開口	750	85
実施例4	3000	無し	101%	101%	0.7%	0.18	開口	720	100

#### 【0099】

【発明の効果】本発明によれば、スルーホールあるいは

コの字型の窪みを形成しうる十分な解像度を持ち、平坦化性能に優れ、透明電極形成時に用いられるレジスト剥

離液に対する高い耐性を持ち、さらに、発光を阻害する不純物の浸入を防ぐ有機EL表示素子の絶縁膜を形成するための感放射線性組成物が提供される。上記組成物が\*

\*ら形成された本発明の絶縁膜は有機EL表示素子用として好適であり、該絶縁膜を有する本発明の有機EL表示素子は信頼性に優れる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成15年2月13日(2003.2.13)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ビベロニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エチニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エチニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エチニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン；ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、フェニル、4-(2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート；トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート；第四アンモニウム塩類としては、テトラメチルアンモニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)

ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート；スルホン酸エステル類としては、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステルをそれぞれ好ましいものとして挙げる事ができる。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】このような溶媒としては、例えば、アルコール類、エーテル類、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテル**プロピオネート**類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等を挙げる事ができる。これらの具体例としては、例えば、アルコール類としてメタノール、エタノールなど；エーテル類として、テトラヒドロフランなど；グリコールエーテル類としてエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど；エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類としてメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなど；ジエチレングリコールアルキルエーテル類としてジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテルなど；プロピレングリコールモノアルキルエーテル類としてプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなど；

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなど；プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオ\*

\* ネート類としてプロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなど；芳香族炭化水素類としてトルエン、キシレンなど；ケトン類としてメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなど；

---

フロントページの続き

(72)発明者 丹羽 一明

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB11 BA06 D803 EA00 EB01

FA01